

REC'D 29 OCT 1999

WIPO PCT

PCT/JP99/04927

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

10.09.99

EKU #3

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 1月19日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第010847号

出願人
Applicant(s):

日揮株式会社

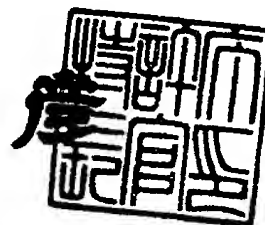
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年10月15日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特平11-306957

【書類名】 特許願

【整理番号】 JGC98037A

【提出日】 平成11年 1月19日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C10G 07/06
C10L 01/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市西区みなとみらい2-3-1 日揮株式会社内

【氏名】 岡田 剛

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市西区みなとみらい2-3-1 日揮株式会社内

【氏名】 増子 芳範

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市西区みなとみらい2-3-1 日揮株式会社内

【氏名】 徳田 慎一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市西区みなとみらい2-3-1 日揮株式会社内

【氏名】 佐々木 朝芳

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県半田市州の崎町2番110 日揮株式会社 衣浦研究所内

【氏名】 井村 晃三

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市西区みなとみらい2-3-1 日揮株式会社内

【氏名】 猪俣 誠

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市西区みなとみらい 2 - 3 - 1 日揮株式会社
会社内

【氏名】 田沼 利夫

【特許出願人】

【識別番号】 000004411

【氏名又は名称】 日揮株式会社

【代表者】 重久 吉弘

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成10年特許願第326169号

【出願日】 平成10年10月30日

【代理人】

【識別番号】 100091513

【弁理士】

【氏名又は名称】 井上 俊夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 034359

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9401966

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガスタービン燃料油及びその製造方法並びに発電方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 原料油である原油及び／または重油を常圧蒸留して軽質油と常圧残渣油とに分離する常圧蒸留工程と、

前記軽質油を触媒の存在下で加圧された水素と接触させて脱不純物処理を行い、粘度が 37.8℃で 5.8 cSt 以下、アルカリ金属が 1 ppm 以下、鉛が 1 ppm 以下、V が 0.5 ppm 以下、Ca が 2 ppm 以下、硫黄が 500 ppm 以下、窒素が 100 ppm 以下のガスタービン燃料油を得る第 1 の水素化精製工程と、を含むことを特徴とするガスタービン燃料油の製造方法。

【請求項 2】 第 1 の水素化精製工程は、常圧蒸留塔から得られる複数種の軽質油を一括して水素化精製する工程であることを特徴とする請求項 1 記載のガスタービン燃料油の製造方法。

【請求項 3】 原料油である原油及び／または重油を常圧蒸留して軽質油と常圧残渣油とに分離する常圧蒸留工程と、

前記常圧残渣油を軽質分と重質分とに分離する、減圧蒸留工程、溶剤脱れき工程、熱分解工程または水蒸気蒸留工程からなる第 1 の分離工程と、

この第 1 の分離工程にて得られた軽質分を触媒の存在下で加圧された水素と接触させて脱不純物処理を行い、粘度が 100℃で 4 cSt 以下、アルカリ金属が 1 ppm 以下、鉛が 1 ppm 以下、V が 0.5 ppm 以下、Ca が 2 ppm 以下、硫黄が 3000 ppm 以下、窒素が 700 ppm 以下のガスタービン燃料油を得る第 2 の水素化精製工程と、を含むことを特徴とするガスタービン燃料油の製造方法。

【請求項 4】 請求項 3 において、第 1 の分離工程に供給される供給油は、常圧残渣油及び重油の混合油であるか、または重油であることを特徴とするガスタービン燃料油の製造方法。

【請求項 5】 第 1 の分離工程にて得られた重質分を更に軽質分と重質分とに分離する、溶剤脱れき工程または熱分解工程からなる第 2 の分離工程と、

この第 2 の分離工程にて得られた軽質分を第 1 の分離工程にて得られた軽質分と混合する混合工程と、を含み、その混合油に対して第 2 の水素化精製工程を行

うことを特徴とする請求項 3 または 4 記載のガスタービン燃料油の製造方法。

【請求項 6】 第 1 の分離工程にて得られた重質分を触媒の存在下で加圧された水素と接触させて脱不純物処理を行うと共に重質分の一部を分解する水素化分解処理を行い、粘度が 100℃で 4 cSt 以下、アルカリ金属が 1 ppm 以下、鉛が 1 ppm 以下、V が 0.5 ppm 以下、Ca が 2 ppm 以下、硫黄が 5000 ppm 以下、窒素が 2000 ppm 以下の軽質分であるガスタービン燃料油を得る第 3 の水素化精製工程を含むことを特徴とする請求項 3 または 4 記載のガスタービン燃料油の製造方法。

【請求項 7】 原料油である原油及び／または重油を常圧蒸留して軽質油と常圧残渣油とに分離する常圧蒸留工程と、

前記常圧残渣油を触媒の存在下で加圧された水素と接触させて脱不純物処理を行うと共に重質分の一部を分解する水素化分解処理を行い、粘度が 100℃で 4 cSt 以下、アルカリ金属が 1 ppm 以下、鉛が 1 ppm 以下、V が 0.5 ppm 以下、Ca が 2 ppm 以下、硫黄が 3000 ppm 以下、窒素が 1000 ppm 以下の軽質分であるガスタービン燃料油を得る第 4 の水素化精製工程と、を含むことを特徴とするガスタービン燃料油の製造方法。

【請求項 8】 請求項 7 において、第 4 の水素化精製工程に供給される供給油は、常圧残渣油及び重油の混合油であるか、または重油であることを特徴とするガスタービン燃料油の製造方法。

【請求項 9】 第 4 の水素化精製工程にて得られた重質分を更に軽質分と重質分とに分離して、軽質分であるガスタービン燃料油を得る、減圧蒸留工程、溶剤脱れき工程または熱分解工程からなる第 3 の分離工程を含むことを特徴とする請求項 7 または 8 記載のガスタービン燃料油の製造方法。

【請求項 10】 分離工程にて得られた重質分は、ボイラーの燃料油として用いられるものであることを特徴とする請求項 3、4、5、6 または 9 記載のガスタービン燃料油の製造方法。

【請求項 11】 原料油は常圧蒸留工程の前に脱塩処理が行われることを特徴とする請求項 1 ないし 10 のいずれかに記載のガスタービン燃料油の製造方法。

【請求項 12】 原料油である原油及び／または重油を常圧蒸留して軽質油と常圧残渣油とに分離する常圧蒸留工程と、

前記常圧残渣油を軽質分と重質分とに分離する、減圧蒸留工程、溶剤脱れき工程、熱分解工程または水蒸気蒸留工程からなる第 1 の分離工程と、

前記常圧蒸留工程で得られた軽質油及び前記第 1 の分離工程にて得られた軽質分を触媒の存在下で加圧された水素と接触させて脱不純物処理を行い、粘度が 100℃で 4 cSt 以下、アルカリ金属が 1 ppm 以下、鉛が 1 ppm 以下、V が 0.5 ppm 以下、Ca が 2 ppm 以下、硫黄が 3000 ppm 以下、窒素が 700 ppm 以下のガスタービン燃料油を得る第 5 の水素化精製工程と、を含むことを特徴とするガスタービン燃料油の製造方法。

【請求項 13】 第 5 の水素化精製工程で得られたガスタービン燃料油を更に常圧蒸留して常圧残渣に相当するガスタービン燃料油と、このガスタービン燃料油よりは品質の高い、軽質分に相当するガスタービン燃料油とを得ることを特徴とする請求項 12 記載のガスタービン燃料油の製造方法。

【請求項 14】 原料油に基づいて得られた重質分を酸素により部分酸化して水素を生成し、この水素を水素化精製工程で用いる原料とすることを特徴とする請求項 1 ないし 13 のいずれかに記載のガスタービン燃料油の製造方法。

【請求項 15】 請求項 1 ないし 14 のいずれかに記載の製造方法により製造されたガスタービン燃料油。

【請求項 16】 請求項 15 で製造されたガスタービン燃料油を燃料としてガスタービンを駆動させて発電を行う工程と、

前記ガスタービンから排出される高温排ガスを排熱回収ボイラーの熱源とし、この排熱回収ボイラーにて発生した蒸気により蒸気タービンを駆動して発電を行う工程と、を含むことを特徴とする発電方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えばガスタービン発電の燃料として用いられるガスタービン燃料油、その製造方法及びガスタービン燃料油を用いた発電方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来の石油火力発電においては、原油及び／または重油をボイラーの燃料として高圧スチームを発生させ、これにより蒸気タービンを回して発電を行っている。しかしながらこのシステムは発電効率が低く、現在高効率大型油焚きボイラーも開発されているが、発電効率としては40%前後にとどまっているのが現状で、大部分のエネルギーは回収されずに温室ガスとして放出されている。また同システムからの排ガス中には一定量のSOXが存在し、排煙脱硫処理はされているものの、一部分は大気へ放出され環境への影響が深刻化している。

【0003】

一方、天然ガスを熱源としてガスタービンを回して発電し、ガスタービン的高温排ガスから排熱を回収してスチームを発生し、スチームタービンを回して発電を行うガスタービンコンバインドサイクル発電システムがある。このシステムは発電効率が高かつ発電単位当たりのCO₂発生量が少なく、排煙中のSOX、NOXの排出量も極めて少ないため、注目されつつある。ところで天然ガスを原料とすると、ガス田からパイプラインで発電設備まで輸送するか、またはLNGを利用し貯蔵、気化後、ガスタービンで燃焼しなければならずコストが高いという問題がある。このようなことから原油を原料としてガスタービンの燃料油を製造する方法が特開平6-207180号公報に記載されている。この方法は、塩分含有量を0.5ppm以下に調整した低硫黄原油を常圧蒸留及び／減圧蒸留で分離し、硫黄含有量0.5重量%以下の低沸点留分からなるガスタービン燃料油を製造する方法である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら上述公報の方法は、低硫黄原油を原料とする場合には適用可能であるが、一般的に入手の容易な中東原油は重金属、硫黄、窒素及び残留炭素の含有量が多いため、これを用いて製造したガスタービン燃料油は燃焼温度が低く、高い発電効率が得られないし、またSO_x、NO_xの発生量が多くなるので環境に悪影響を及ぼすという問題がある。

【0005】

本発明は、一般的に入手の容易な高重金属、高硫黄原油を用いても高い発電効率を得られるガスタービン燃料油を製造する技術及びその燃料油を用いた発電方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、粘度が37.8℃で5.8 cSt以下、アルカリ金属が1ppm以下、鉛が1ppm以下、Vが0.5ppm以下、硫黄が500ppm以下、窒素が100ppm以下のガスタービン燃料油を得るための方法であり、原料油である原油及び／または重油を常圧蒸留して軽質油と常圧残渣油とに分離する常圧蒸留工程と、前記軽質油を触媒の存在下で加圧された水素と接触させて脱不純物処理を行う第1の水素化精製工程と、を含み、これら工程におけるプロセス条件を、ガスタービン燃料油が上述の性状を満足するように設定するものである。原料油は常圧蒸留工程の前に例えば脱塩処理が行われる。

【0007】

ガスタービン燃料油の粘度が37.8℃で5.8 cSt以下であれば燃焼ノズルにて燃料油を噴霧するときに目詰まりしないし、金属及び硫黄の含有量が上述のように極微量であれば、燃焼温度も例えば1100℃程度となり、あるいは精製の運転条件によってはそれ以上と天然ガスのガスタービン燃焼なみの1300℃クラスの高温燃焼を行うことができる。この発明は、高重金属、高硫黄原油例えば5ppm以上の重金属及び0.5～1.0重量%以上の硫黄を含む原料油を用いる場合に特に効果が大きい。

この発明では、目的物がガスタービン燃料油であるため、第1の水素化精製工程は、常圧蒸留塔から得られる複数種の軽質油を一括して水素化精製すれば足り、このようにすることによって設備コストを低く抑えることができる。

【0008】

また本発明は、原料油である原油及び／または重油を常圧蒸留して軽質油と常圧残渣油とに分離する常圧蒸留工程と、前記常圧残渣油を軽質分と重質分とに分離する、減圧蒸留工程、溶剤脱れき工程、熱分解工程または水蒸気蒸留工程から

なる第1の分離工程と、この第1の分離工程にて得られた軽質分を触媒の存在下で加圧された水素と接触させて脱不純物処理を行ってガスタービン燃料油を得るようにしてもよい。なお第1の分離工程に供給する供給油は、常圧残渣油及び重油の混合油であってもよいし、重油のみであってもよい。

【0009】

このように第1の分離工程と水素化精製工程とを組み合わせた発明によれば、先の発明に係るガスタービン燃料油よりは品質が劣るが、粘度が100℃で4 cSt以下、アルカリ金属が1ppm以下、鉛が1ppm以下、Vが0.5ppm以下、Caが2ppm以下、硫黄が3000ppm以下、窒素が700ppm以下、残留炭素分が1重量%以下と良質なガスタービン燃料油を得ることができる。また重油を原料とする場合、オレフィン、ジオレフィン等の不飽和炭化水素ならびに芳香族炭化水素が含まれているが、水素化精製工程を組み合わせることにより熱的に不安定なこれらの化合物を水添し、安定なガスタービン燃料油に転換することができる。このガスタービン燃料油は、単独で用いてもよいが、第1の水素化精製工程で得られたガスタービン燃料油と混合してもよい。

更に本発明は、第1の分離工程にて得られた重質分を更に軽質分と重質分とに分離する、溶剤脱れき工程または熱分解工程からなる第2の分離工程と、この第2の分離工程にて得られた軽質分を第1の分離工程にて得られた軽質分と混合する混合工程と、を含むようにしてもよい。

【0010】

更にまた本発明は、第1の分離工程にて得られた重質分を触媒の存在下で加圧された水素と接触させて脱不純物処理を行うと共に重質分の一部を分解する水素化分解処理を行い、上述の条件を満足するガスタービン燃料油を得る第3の水素化精製工程を含むようにしてもよい。このような発明によれば、先の発明に係るガスタービン燃料油よりは品質が劣るが、粘度が100℃で4 cSt以下、アルカリ金属が1ppm以下、鉛が1ppm以下、Vが0.5ppm以下、Caが2ppm以下、硫黄が5000ppm以下、窒素が2000ppm以下と良質なガスタービン燃料油を得ることができる。

【0011】

そしてまた本発明は、原料油である原油及び／または重油を常圧蒸留して軽質油と常圧残渣油とに分離する常圧蒸留工程と、前記常圧残渣油を触媒の存在下で加圧された水素と接触させて脱不純物処理を行うと共に重質分の一部を分解する水素化分解処理を行ってガスタービン燃料油を得る第4の水素化精製工程を含むようにしてもよい。このような発明によれば、常圧軽質油に基づいて得たガスタービン燃料油よりは若干品質が劣るが、粘度が100℃で4 cSt以下、アルカリ金属が1ppm以下、鉛が1ppm以下、Vが0.5ppm以下、Caが2ppm以下、硫黄が3000ppm以下、窒素が1000ppm以下と良質なガスタービン燃料油を得ることができる。

【0012】

また第4の水素化精製工程にて得られた重質分を更に軽質分と重質分とに分離して、軽質分であるガスタービン燃料油を得る、減圧蒸留工程、溶剤脱れき工程または熱分解工程からなる第3の分離工程を含むようにしてもよい。なお上記の各分離工程にて得られた重質分は、ボイラーの燃料油として用いることができる。

【0013】

更にまた本発明は、原料油である原油及び／または重油を常圧蒸留して軽質油と常圧残渣油とに分離する常圧蒸留工程と、

前記常圧残渣油を軽質分と重質分とに分離する、減圧蒸留工程、溶剤脱れき工程、熱分解工程または水蒸気蒸留工程からなる第1の分離工程と、

前記常圧蒸留工程で得られた軽質油及び前記第1の分離工程にて得られた軽質分を触媒の存在下で加圧された水素と接触させて脱不純物処理を行い、これによりガスタービン燃料油を得る第5の水素化精製工程と、を含むようにしてもよい。この方法によれば、水素化精製装置を共通化できるのでコストの削減を図ることができ、粘度が100℃で4 cSt以下、アルカリ金属が1ppm以下、鉛が1ppm以下、Vが0.5ppm以下、Caが2ppm以下、硫黄が3000ppm以下、窒素が700ppm以下の品質の高いガスタービン燃料油を得ることができる。この場合第5の水素化精製工程で得られたガスタービン燃料油を更に常圧蒸留して常圧残渣に相当するガスタービン燃料油と、このガスタービン燃料油よりは

品質の高い、軽質分に相当するガスタービン燃料油とを得るようにしてもよい。

そして本発明では、原料油に基づいて得られた重質分例えば第1の分離工程で得られた重質分を酸素により部分酸化して水素を生成し、この水素を水素化精製工程例えば第2の水素化精製工程で用いる原料としてもよい。この場合請求項1及び3を組み合わせた方法を用い、上述のように部分酸化して得られた水素を第1の水素化精製工程の原料としてもよい。

【0014】

以上において本発明は、上述の製造方法（請求項1ないし14のいずれかに記載の製造方法）により製造されたガスタービン燃料油も権利範囲に含まれ、更にこのガスタービン燃料油を燃料としてガスタービンを駆動させて発電を行う工程と、前記ガスタービンから排出される高温排ガスを排熱回収ボイラーの熱源とし、この排熱回収ボイラーにて発生した蒸気により蒸気タービンを駆動して発電を行う工程と、を含む発電方法も権利範囲とするものである。

【0015】

【発明の実施の形態】

図1は本発明のガスタービン燃料油の製造方法を実施するためのシステムを示す説明図である。原料油1としては原油若しくは重油のいずれでもよいし、原油及び重油を混合したものでもよい。原料油は先ず脱塩処理部11にて脱塩処理される。この処理は、原料油を水と混合し、水相に塩分、泥分を移行させ、結果としてガスタービンに悪影響を及ぼすアルカリ金属を除去する。脱塩処理された原料油は常圧蒸留塔2に送られ、例えば340℃～370℃よりも沸点の低い軽質油21と沸点がそれを越える残渣油（常圧残渣油）22とに分離される。分離された軽質油21は第1の水素化精製装置3に送られる。

【0016】

ここで一般の常圧蒸留塔2においては、軽質油の中で沸点の高いものから低いものまでであるため、灯油、ガソリンなどといった具合に、いくつかの沸点領域毎に留分を取り出すために、塔の上部から下方に亘って順に留分の取り出し口を設け、夫々の取り出し口から目的とする軽質油を取り出しているが、この実施の形態では例えば塔頂部から軽質油を一括して取り出し、つまり各留分が混合してい

る状態を取り出し、水素化精製装置に送っている。ただし図2に示す如く、一般の常圧蒸留塔2のように複数の取り出し口から各沸点領域の留分を取り出し（図2の例では4つの取り出し口から取り出している）、これらを合流して水素化精製装置3に送り、ここで一括して水素化精製を行ってもよい。

【0017】

即ち常圧蒸留プロセスでは沸点の異なる複数種の軽質油が得られるが、目的物がガスタービン燃料油であるから、これらの軽質油を一括して水素化精製装置で処理することができ、このように一括処理を行うことにより設備のコストを低く抑えることができる。水素化精製装置3及びその工程について図3を参照しながら述べると、軽質油21は、加圧された水素ガスと混合され、反応塔31の上部から反応塔31内に供給される。反応塔31内には担体に触媒を担持した触媒層32が設けられ、軽質油21及び水素ガスはこの触媒層32を通過して反応塔31の底部から送液管33を介して高压タンク34内に流入する。軽質油21に含まれるつまり炭化水素分子の中に入り込んでいる極く微量のパナジウム、ニッケル、鉛（金属分は主に重質分に含まれているため極微量である）と、硫黄及び窒素は、軽質油21及び水素ガスが触媒層32を通過するとき水素と反応して、炭化水素分子から脱離する。またアルカリ金属は油分中に含まれる若干の水分中に溶けているかまたは塩の形で存在するが、触媒表面で吸着される。即ち軽質油21に対して脱不純物処理が行われたことになり、例えば硫黄や窒素は水素と反応して夫々硫化水素、アンモニアとなる。

【0018】

そして反応塔31の底部からは例えば30～80 kg/cm²もの高压ガスと油との混合流体が排出され、高压タンク34にて水素ガスが分離される。水素ガスはコンプレッサCPにより昇圧されて反応塔31内に循環供給される。一方高压タンク34にて分離された液体分は圧力調整弁PVを介して低压タンク35内に送られ、圧力が例えば10%～30%程度低下し、このため液体（油）中に溶けている硫化水素やアンモニアなどの液化ガスが気化する。こうして分離された液体つまり軽質油はガスタービン燃料油となる。35aはポンプである。また低压タンク35で分離されたガス中には、未反応の水素ガスの他に、硫化水素、ア

ンモニアが水素化した化合物が含まれ、更に炭化水素分子の一部が切れて生成されたメタン、液化石油ガス留分から軽質ナフサまでの軽質分（ここでいう軽質分は前記軽質分 21 に対して更なる軽質な成分である。）も含まれている。前記タンク 34 にて分離されたガスは、不純物除去部 36 にて、そのガスに含まれている硫化水素、アンモニア、が除去される。

不純物除去部 36 は例えば硫化水素やアンモニアを吸収するための吸収液の層を設け、この中にガスを通すことによって不純物が除去される。こうして不純物が除去されたガスは、未反応の水素ガス及びメタンなどの炭素数の少ない軽質分の混合ガスであり、この混合ガス 42 を水素プラント 4 に送り、混合ガス 42 中の軽質分を水素ガスの製造原料とし用いる。なお常圧蒸留 2 で分離された軽質分 21 の一部も水素プラントに送り、水素ガスの製造原料として用いる。また水素ガスの製造原料を重油に限定する場合には、始動時のみ外部からナフサを導入して運転する場合もある。

【0019】

一方既述のように反応塔 31 に供給される水素ガスは循環して使用されるが、この循環路 37 のガス中の水素ガスは次第に減少し、一方メタンなどの軽質分は次第に増加する。このため水素ガスの割合がある少なくなるのを防ぐため水素プラント 4 から循環路 37 に水素ガス 41 を補充し、水素化精製が確実に行われるようにしている。

【0020】

図 4 は水素プラント 4 の要部を示す図である。この水素プラント 4 は燃料ガスを燃焼する燃焼炉 43 の中に反応管 44 を設けてなり、メタンなどの軽質分と水蒸気とを反応管 44 の中通し、軽質分を水蒸気改質して水素を生成すると共に一酸化炭素を副生成する。そしてこのガスから一酸化炭素及び未反応の軽質分を除去し、水素ガスを得る。ここで行われる除去処理（精製）については、例えば P S A（圧力変動吸着分離法）、T S A（温度変動吸着分離法）、深冷分離法または膜分離法などを用いることができる。

【0021】

第 1 の水素化精製装置 3 で行われるプロセスにおいて、原油として最も入手容

易なアラビアン・ライト油を用いた場合、水素ガスの圧力を例えば $30 \sim 50 \text{ kg/cm}^2$ に設定することによりガスタービン燃料油の硫黄濃度を 450 ppm 以下、窒素濃度を 30 ppm 以下にすることができるが、水素ガスの圧力を $40 \sim 70 \text{ kg/cm}^2$ まで高めればオイル成分の分子への水素の衝突エネルギーが大きくなるため硫黄濃度及び窒素濃度を夫々 200 ppm 以下及び 20 ppm 以下にまで抑えることができる。また触媒としては例えば水素添加能の高い Mo 、 Co 、 Ni を組み合わせてアルミナに担持した触媒が用いられる。

【0022】

一方前記常圧蒸留塔 2 で分離された残渣油（常圧残渣油）22 は減圧蒸留塔 5 に送られここで常圧残渣油の中でも軽い成分である、例えば常圧沸点で 565°C よりも低い軽質分（減圧軽質油）51 と、重い成分である、常圧沸点がそれを越える重質分（減圧残渣油）52 とに分離される。軽質分 51 は第 2 の水素化精製装置 6 に送られ、脱窒素処理、脱金属処理、脱硫黄処理及び脱残留炭素処理される。

【0023】

この第 2 の水素化精製装置 6 にて用いられる水素ガスは前記水素プラント 4 から供給され、また第 2 の水素化精製装置 6 で得られたメタンなどの炭素数の低いガスは水素プラント 4 に製造原料として送られる。なお第 2 の水素化精製装置 6 における水素ガスの圧力を $30 \sim 60 \text{ kg/cm}^2$ とすれば、既述のアラビアン・ライト油を原料とした場合、硫黄濃度及び窒素濃度を夫々 2000 ppm 以下及び 200 ppm 以下にすることができるが、水素ガスの圧力を $50 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ とすれば硫黄濃度及び窒素濃度を夫々 1000 ppm 以下及び 100 ppm 以下にまで抑えることができる。

【0024】

こうして水素化精製された軽質分は例えば独立でガスタービン燃料油として利用されるが、第 1 の水素化精製装置 3 で得られた軽質分（ガスタービン燃料油）と混合してガスタービン燃料油として利用することもできる。なお第 2 の水素化精製装置 6 で行われる処理においては、水素化精製処理にとどまらず、酸点を有する水素化分解触媒を用いかつ水素ガスの圧力を $50 \sim 150 \text{ kg/cm}^2$ 例え

ば 120 kg/cm^2 程度と高くすることによって、炭素数の高い炭化水素分子を炭素数の低い分子に分解するいわゆる水素化分解を行うようにしてもよい。また前記常圧残渣油 22 は、ガスタービン燃料油の原料とする代りに直接重油の原料として利用することもできる。

【0025】

減圧蒸留塔 5 で分離された重質分（減圧残渣油）52 は、溶剤脱れき装置（溶剤抽出装置）71 で軽質分である脱れき油 72 と重質分である脱れき残渣油 73 とに分離される。この分離は、例えば塔の上部及び下部から夫々減圧残渣油 52 及び溶剤を供給してこれらに向流接触させ、減圧残渣油 52 中の軽質分と重質分とを溶剤に対しての溶解度の違いにより分離することによって行われる。

【0026】

分離された脱れき油 72 は前記減圧蒸留塔 5 からの軽質分 51 と混合されて第 2 の水素化精製装置 6 に供給される。脱れき残渣油 73 は必要に応じて原油または重油と混合され、粘度調整された後、重油原料あるいはボイラー燃料油として利用する。この場合原油または重油は脱塩処理部 12 にて脱塩処理される。なお減圧蒸留塔 5 からの重質分 52 は、例えば図 1 に示すように重油と混合して溶剤脱れき装置 71 に供給するようにしてもよい。

【0027】

以上においてこの実施の形態で行われる処理と特許請求の範囲における工程とを対応させておくと、第 1 の水素化精製装置 3 で行われる処理及び第 2 の水素化精製装置で行われる処理は夫々第 1 の水素化精製工程及び第 2 の水素化精製工程に相当し、減圧蒸留 5 で行われる減圧蒸留及び溶剤脱れき装置 71 で行われる処理は夫々第 1 の分離工程及び第 2 の分離工程に相当する。

【0028】

このような実施の形態によれば重金属、硫黄窒素及び残留炭素の含有量が多い原料油を用いても、水素化精製により脱金属、脱硫、脱窒素処理及び脱残留炭素が行われるので品質の高いガスタービン燃料油が得られる。一般に低金属、低硫黄原油よりも高硫黄原油の方が入手が容易でコストも安く、このような原油を用いて（ここでいう「原油を用いて」とは、重油を得てその重油を用いる場合も含

む意味である) 高い燃焼効率が得られ例えばガスタービンを回して発電を行う場合には発電効率が向上し、電力の確保が望まれている実情から非常に有効である。

【0029】

例えば第1の水素化精製工程で得られるガスタービン燃料油は粘性が37.8℃で5.8cSt以下、アルカリ金属が1ppm以下、鉛が1ppm以下、V(バナジウム)が0.5ppm以下、硫黄が500ppm以下と極めて高品質であり、このような品質であれば燃焼温度が高く、またタービンのブレードに対する悪影響も少なく、十分に使用できるものである。また窒素が100ppm以下となるので環境に対する悪影響も抑えられる。更に第2の水素化精製装置6にて得られたガスタービン燃料油は、「課題を解決する手段」の項目で述べたように第1の水素化精製装置3から得られるガスタービン燃料油よりも品質は多少劣るが、それでも十分な品質であって高い燃焼温度を確保できる。また第1、第2の水素化精製装置3、6から得られるガスタービン燃料油を混合すれば、結果として高い品質のガスタービン燃料油例えば硫黄が2000ppm以下のガスタービン燃料油を得ることができる。

【0030】

そして原料油の硫黄の含有量と本発明の効果との関係については、原料油の硫黄の含有量が0.2重量%よりも小さければ水素化精製を行わなくてもガスタービン燃料油をある程度燃焼させたときに高い燃焼温度が得られるので本発明は硫黄の含有量が0.2重量%以上の原料油に対して実益が大きく、また硫黄の含有量が0.5重量%以上の原料油では水素化精製を行わない場合には、実質ガスタービン燃料油として使用できないため、特に実益が大きい。なお原料油の硫黄の含有量が0.2重量%よりも小さい場合であっても、水素化精製を行うことにより、金属及び硫黄をより少なくすることができるので、このような原料油に対しても本発明は効果がある。更にまた常圧蒸留工程で分離した軽質油のみならず、常圧残渣油に基づいてガスタービン燃料油を得ているので、原料油のからのガスタービン燃料油回収率が高い。

【0031】

以上のように本発明は、脱硫の他にガスタービン燃料油製造という観点から、脱金属、脱窒素、脱残留炭素が主な役割となる。金属、窒素、残留炭素は主にアスファルテンなどの重質炭化水素中に存在し、これを取るためにはある程度重質油を水素化分解する必要がある、すなわちこれは軽質油の回収率を従来の単なる蒸留や脱硫プロセスに比べて上昇するものである。

【0032】

そしてまた上述実施の形態によれば次のような効果もある。即ち本発明システムで適用する水素化精製技術は自動車燃料を生産する製油所での水素化精製工程とは異なり、例えば自動車燃料油では水素化時の油の着色が問題となり、それを抑えるため低温、高圧で運転するが、ガスタービン燃料油では色相でも問題がないため、高温運転が可能となり、従って低圧運転による反応器のコストの削減が可能となる。更に一括脱硫自動車燃料油製造の場合、ガソリン、灯油、軽油の各々で脱硫のレベルが異なり、温度、圧力、触媒などの運転操作条件が異なる。一方沸点が350℃よりも低い軽質油を一括して脱硫しガスタービン燃料油を製造する場合には、全体としてガスタービン燃料油の仕様に合致すればよく、各運転条件などは製油所での条件とはかなり異なるものである。従って既述のように常圧蒸留塔2からの軽質油を一括してつまり共通の装置で水素化精製を行うことができる。

【0033】

本発明は、常圧蒸留装置2の残渣油22を分離する第1の分離工程を行う手法としては、減圧蒸留に限らず水蒸気蒸留法、溶剤脱れき法、あるいは残渣油22を例えば430～490℃まで加熱して熱エネルギーにより炭化水素分子を切断して軽質分と重質分とを得る熱分解法などであってもよい。図5は第1の分離工程を溶剤脱れき法により行う実施の形態を示した図であり、常圧残渣油22を溶剤脱れき装置81に供給し、先の実施の形態で述べたように常圧残渣油22の中でも軽質な軽質分（溶剤脱れき油）82と重質な重質分（溶剤脱れき残渣油）83とに分離し、軽質分82を第2の水素化精製装置6に供給している。

【0034】

図5の実施の形態では第2の分離工程を行っていないが、溶剤脱れき残渣油8

3 に対して図 1 の実施の形態のように第 2 の分離工程を行ってもよい。第 2 の分離工程は既述の熱分解工程であってもよい。

【0035】

また第 1 の分離工程で分離された重質分に対し、水素化精製及び水素化分解を行ってもよい。図 6 はこのような実施の形態を示す図であり、溶剤脱れき装置 81 にて分離された重質分（脱れき残渣油）83 を第 3 の水素化精製装置 91 に供給し、ここで第 3 の水素化精製工程である水素化精製及び水素化分解を行って軽質分 92 と重質分 93 とに分離する。第 1 及び第 2 の水素化精製工程では水素化精製を行えばよく、必ずしも水素化分解まで行わなくてもよかったが、この第 3 の水素化精製工程では水素化精製にとどまらず既述したように水素により炭素数の多い炭化水素分子を切断する水素化分解まで行い、軽質分を取り出してガスタービン燃料油として用いる。

【0036】

このガスタービン燃料油は単独で用いてもよいが、第 2 の水素化精製装置 6 で得たガスタービン燃料油や第 1 の水素化精製 6 で得たガスタービン燃料油と混合してもよい。このような実施の形態によれば第 1 の分離工程（この例では溶剤脱れき工程）で分離された重質分からもガスタービン燃料油を得ているので原料油からのガスタービン燃料油の回収率が高いという利点がある。なお原料油の一部を溶剤脱れき装置 81 で分離された重質分 83 と混合して第 3 の水素化精製装置 91 に供給してもよい。

【0037】

そしてまた本発明では図 7 に示すように、常圧蒸留工程にて分離された残渣油 22 を第 4 の水素化精製装置 101 に供給し、ここで第 4 の水素化精製工程である水素化精製及び水素化分解を行って軽質分 102 と重質分 103 とに分離し、軽質分 102 をガスタービン燃料油として利用するようにしてもよい。このガスタービン燃料油は単独で用いてもよいし、第 1 の水素化精製で得られたガスタービン燃料油と混合してもよい。

【0038】

また重質分 103 は溶剤脱れき装置 111 に供給され、軽質分（脱れき油）1

12と重質分（脱れき残渣油）113とに分離される。分離された軽質分112は例えば第4の水素化精製装置101で得られた軽質分102と混合してガスタービン燃料油として利用し、重質分113は例えばボイラー燃料として利用される。なお第3の分離工程は溶剤脱れき工程に限られず既述の熱分解工程や減圧蒸留工程などであってもよい。このような実施の形態においても原料油からのガスタービン燃料油の回収率が高い。なお図6及び図7で述べた第3あるいは第4の水素化精製91（101）においても、ここで生成されたメタンなどの軽質分（気体）は水素プラント4へ送られて水素ガスの製造原料として用いられる。

【0039】

以上において本発明は、図1、図5、図6のシステムにおいて常圧蒸留工程を行わずに、重油単独で第1の分離工程を行ってもよく、つまり重油を減圧蒸留塔52や溶剤脱れき装置81に供給して処理を行ってもよいし、また図7のシステムにおいて常圧蒸留工程を行わずに、重油単独で第4の水素化精製工程を行ってもよく、この場合にも上述のように品質の高いガスタービン燃料油を得ることができる。

【0040】

また本発明は、常圧蒸留塔2で得られた軽質油21と減圧蒸留塔5で得られた軽質分（減圧軽質油）51とを別々の水素化精製装置で処理する代わりに、図8に示すようにこれらを混合して同じ水素化精製装置61で水素化精製を行ってもよい。ここで行われる工程は、特許請求の範囲でいう第5の水素化精製工程に相当する。一般に水素化精製の反応条件は原料中の重質分に併せて設定し、この例では重質分は軽質分（減圧軽質油）51に相当する。従って原料中の軽質油21と減圧軽質油51との重量比（容量比）において、軽質油21の割合を低くしてこれらを一括して処理することにより軽質分水素化精製装置を省くことができ、コストを削減できる。なお軽質油21の割合が高いと（つまり減圧軽質油51の割合が低いと）、反応条件を少量の重質分（減圧軽質油51に相当する）に合わせて設定するため反応器設計値が厳しくなり、経済効果がでにくい。これに対して減圧軽質油51に反応条件を合わせて精製すれば軽質油の精製度は大幅に向上する。

【0041】

図8の例では第1の分離工程として減圧蒸留を例に挙げているが、これに限らず他のプロセスによる第1の分離工程で得られた軽質分と前記軽質油21とを水素化精製装置61にて一括処理するようにしてもよい。

【0042】

水素化精製装置61で行われるプロセスにおいて、アラビアン・ライト油を用いた場合、水素ガスの圧力を例えば30～60 kg/cm²に設定することによりガスタービン燃料油の硫黄濃度を500 ppm以下、窒素濃度を50 ppm以下にすることができるが、水素ガスの圧力を50～100 kg/cm²まで高めれば硫黄濃度及び窒素濃度を夫々300 ppm以下及び30 ppm以下にまで抑えることができる。

【0043】

上述のようにして水素化精製装置61にて一括処理して得られた精製油は、十分ガスタービン燃料油として使用できるものであるが、図9に示すようにこの精製油を常圧蒸留圧塔62で例えば350℃で蒸留して、得られた軽質分を高品質ガスタービン燃料油とし、残渣油をその高品質のものよりは多少品質の劣るガスタービン燃料油として使用してもよい。

【0044】

本発明では、既述の第1の分離工程、第2の分離工程及び／または第3の分離工程で得られた重質分を酸素ガスにより部分酸化して水素を生成し、その水素を水素化精製装置で使用するようにしてもよい。この水素化精製装置は、第1～第5の水素化精製工程のいずれで用いられる水素化精製装置であってもよい。図10はこのような方法の一例として、溶剤脱れき装置81からの残渣油を部分酸化し、ここで得られた水素を第1の水素化精製装置3及び第2の水素化精製装置6に供給する場合を示している。63は空気から酸素を取り出す酸素プラント、64は部分酸化装置である。部分酸化するための重質分としては、溶剤脱れき装置81に限らず減圧蒸留塔5など他のプロセスにおける第1の分離工程で得られた残渣油であってもよいし、あるいは第2、第3の分離工程で得られた重質分であってもよい。また水素化精製装置としては、第3～第5の水素化精製装置61で

あってもよい。

【0045】

図11は部分酸化装置64の一例を簡略化して示す図である。この装置では、重質分と高圧スチームとを予め加熱し酸素と共に反応炉65内に噴射し、例えば1200℃～1500℃、2～85 kg/cm²のプロセス条件で部分酸化反応によりCOとH₂とを主成分とするガスを生成する。次いでこのガスを反応炉65の下部側の急冷室にて水により例えば200～260℃まで急冷する。この際未反応炭素の大部分が除去されると共に後続のCO転化プロセスに必要なスチームがガス中に供給される。このガスは、洗浄塔66に送られて僅かに残っている未反応炭素を完全に除去し、更にCO転化器67に送られて例えばコバルト－モリブデン系の触媒により残存COをスチームとの反応によりCO₂に変える。その後酸性ガス吸収塔68にてCO₂などの酸化性ガスが吸収され、純度の高い水素ガスが取り出される。

【0046】

本発明で得られたガスタービン燃料油は例えば発電に利用することができ、その例を図12に示す。ガスタービン燃料油は、燃焼ノズルで燃焼されてその燃焼ガスによりガスタービン201が駆動され、発電機202から電力が取り出される。一方このガスタービン201から排出された高温排ガスは排熱回収ボイラ203に供給され、排ガスの熱によりスチームを発生させる。このスチームによりスチームタービン204が駆動され、発電機205から電力が取り出される。このようにして発電を行えば、ガスタービン燃料油の排熱が有効利用でき、効率の高い発電を行うことができる。

【0047】

【実施例】

(実施例1)

原油としてアラビアン・ライト油を用い、図1に示すシステムを用いてガスタービン燃料油を製造した。常圧蒸留工程では沸点が350℃よりも低い軽質分21と沸点がそれよりも高い重質分22とに分離し、第1の水素化精製工程における水素ガスの圧力を40 kg/cm²に設定して、得られたガスタービン燃料油

の不純物の成分及び粘度について調べたところ、アルカリ金属、V（バナジウム）及び鉛は検出されず、硫黄濃度はおよそ 200 ppm、窒素濃度はおよそ 10 ppm、粘度は温度 100℃で 1 cSt であった。このガスタービン燃料油の燃焼温度は 1300℃であった。

【0048】

また減圧蒸留工程では沸点（常圧時の沸点）が 565℃よりも低い軽質分 51 と沸点がそれよりも高い重質分 52 とに分離し、第 2 の水素化精製における水素ガスの圧力を 50 kg/cm² に設定したところ、ガスタービン燃料油中のアルカリ金属、V 及び鉛は検出されず、硫黄濃度はおよそ 1800 ppm、窒素濃度はおよそ 170 ppm、粘度は 100℃で 4.0 cSt であった。このガスタービン燃料油の燃焼温度は 1300℃であった。

【0049】

（比較例 1）

第 1 の水素化精製工程及び第 2 の水素化精製工程を行わない他は実施例 1 と同様にしてガスタービン燃料油を製造した。このガスタービン燃料油のアルカリ金属は 0.2 ppm、V は 0.1 ppm、硫黄濃度が 13500 ppm（1.35 重量％）と非常に高くまた NO_x の原因となる窒素濃度は 300 ppm と非常に高いレベルで存在した。またガスタービン燃料油の燃焼温度は 1100℃にとどまった。

【0050】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、原油や重油を用いて高い燃焼温度が得られるガスタービン燃料油を製造することができ、一般的に入手の容易な高硫黄原油を適用して、例えば高い発電効率が得られるタービン発電用の燃料油を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明方法を実施するためのシステムの一例を示す説明図である。

【図 2】

上記システムにおいて常圧蒸留塔からの軽質分の取り出し方法の他の例を示す説明図である。

【図 3】

水素化精製装置の一例を示す説明図である。

【図 4】

水素プラントの要部の一例を示す説明図である。

【図 5】

本発明方法を実施するためのシステムの他の例を示す説明図である。

【図 6】

本発明方法を実施するためのシステムの更に他の一例を示す説明図である。

【図 7】

本発明方法を実施するためのシステムの更にまた他の例を示す説明図である。

【図 8】

本発明方法を実施するためのシステムの上記の例以外の他の例を示す説明図である。

【図 9】

本発明方法を実施するためのシステムの上記の例以外の他の例を示す説明図である。

【図 1 0】

本発明方法を実施するためのシステムの上記の例以外の他の例を示す説明図である。

【図 1 1】

図 1 0 に示す部分酸化設備の一例の概略を示す説明図である。

【図 1 2】

本発明で得られるガスタービン燃料油の使用方法の一例を示す説明図である。

【符号の説明】

1 原料油

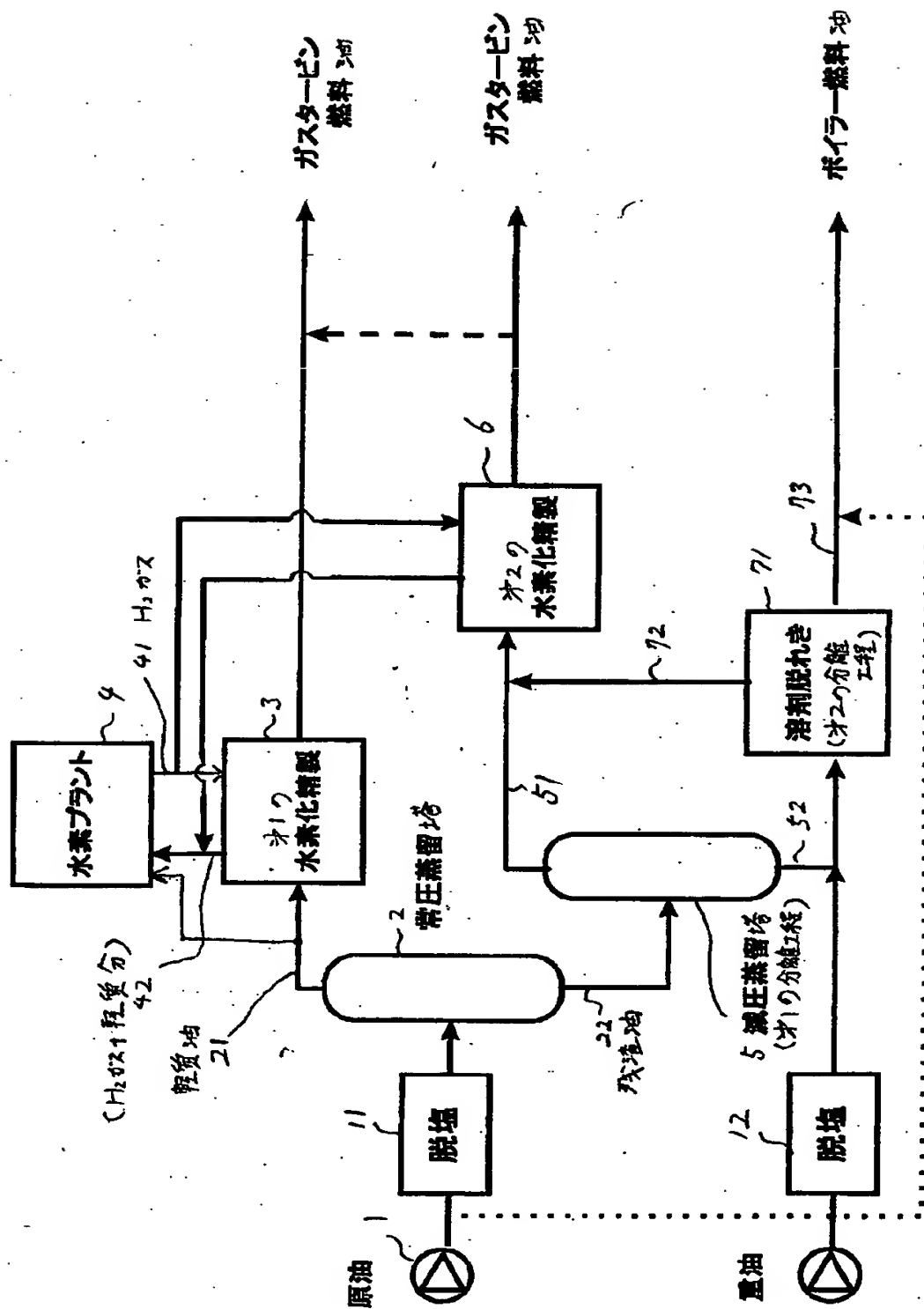
1 1 脱塩処理部

- 2 常圧蒸留塔
- 2 1 軽質油
- 2 2 常圧残渣油
- 3 第 1 の水素化精製装置
- 4 水素プラント
- 5 減圧蒸留塔
- 6 第 2 の水素化精製装置
- 7 1 溶剤脱れき装置
- 8 1 溶剤脱れき装置
- 9 1 第 3 の水素化精製装置
- 1 0 1 第 4 の水素化精製装置
- 6 1 第 5 の水素化精製装置
- 6 4 部分酸化装置
- 2 0 1 ガスタービン
- 2 0 3 排熱回収ボイラー
- 2 0 4 スチームタービン

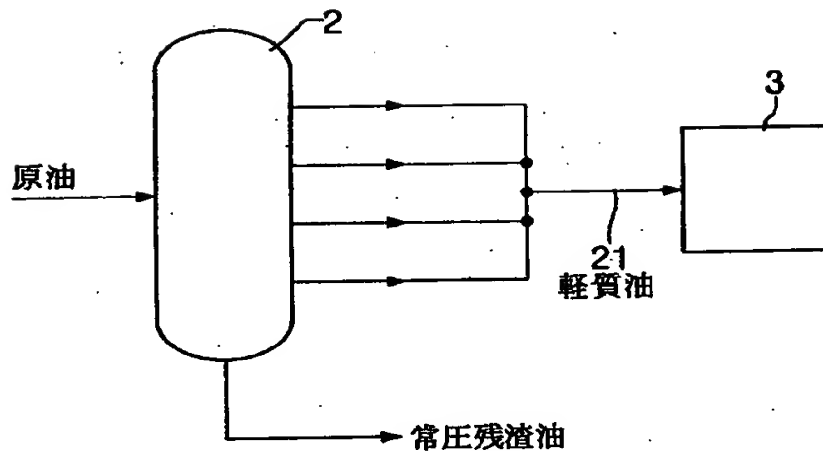
【書類名】

図面

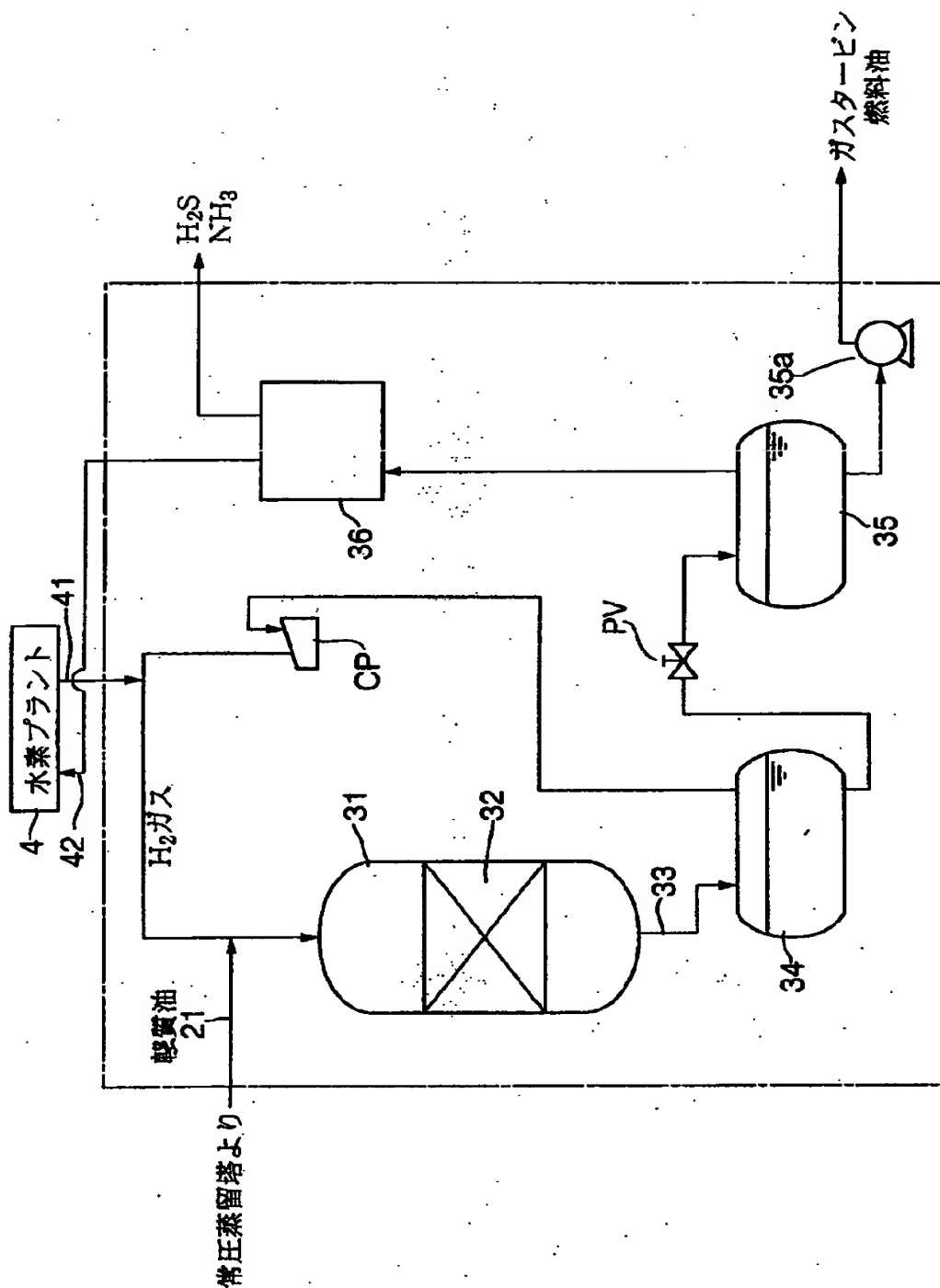
【図 1】



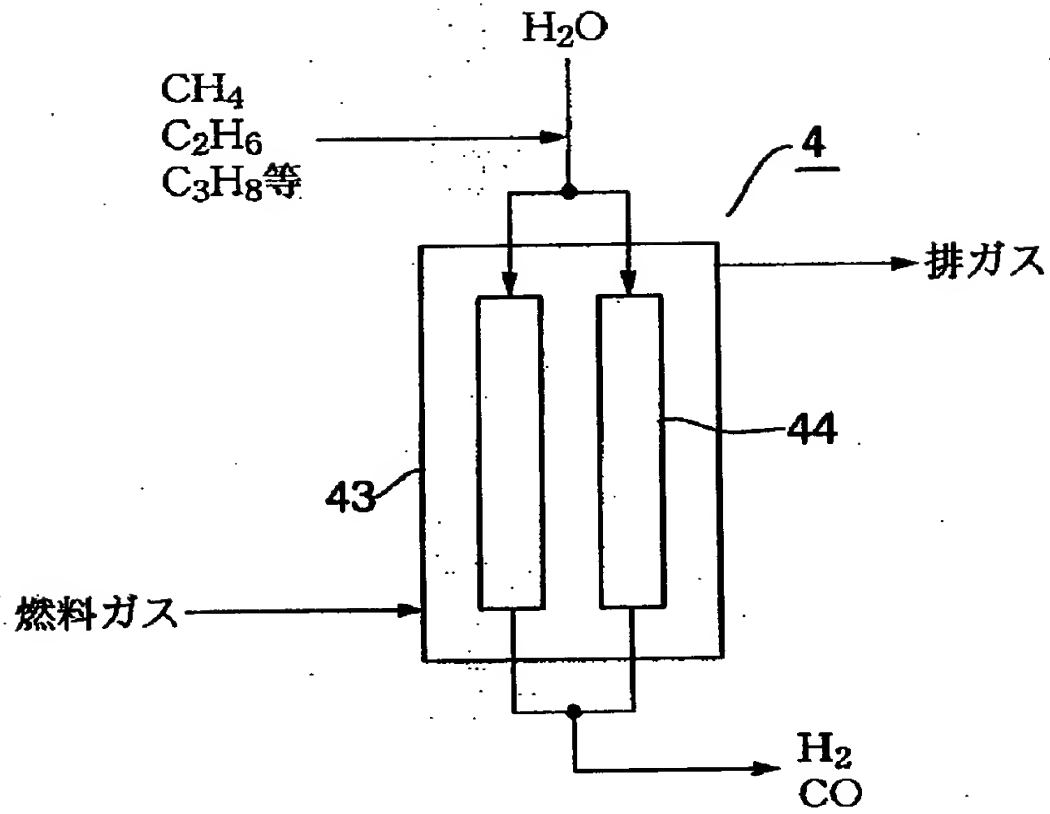
【図 2】



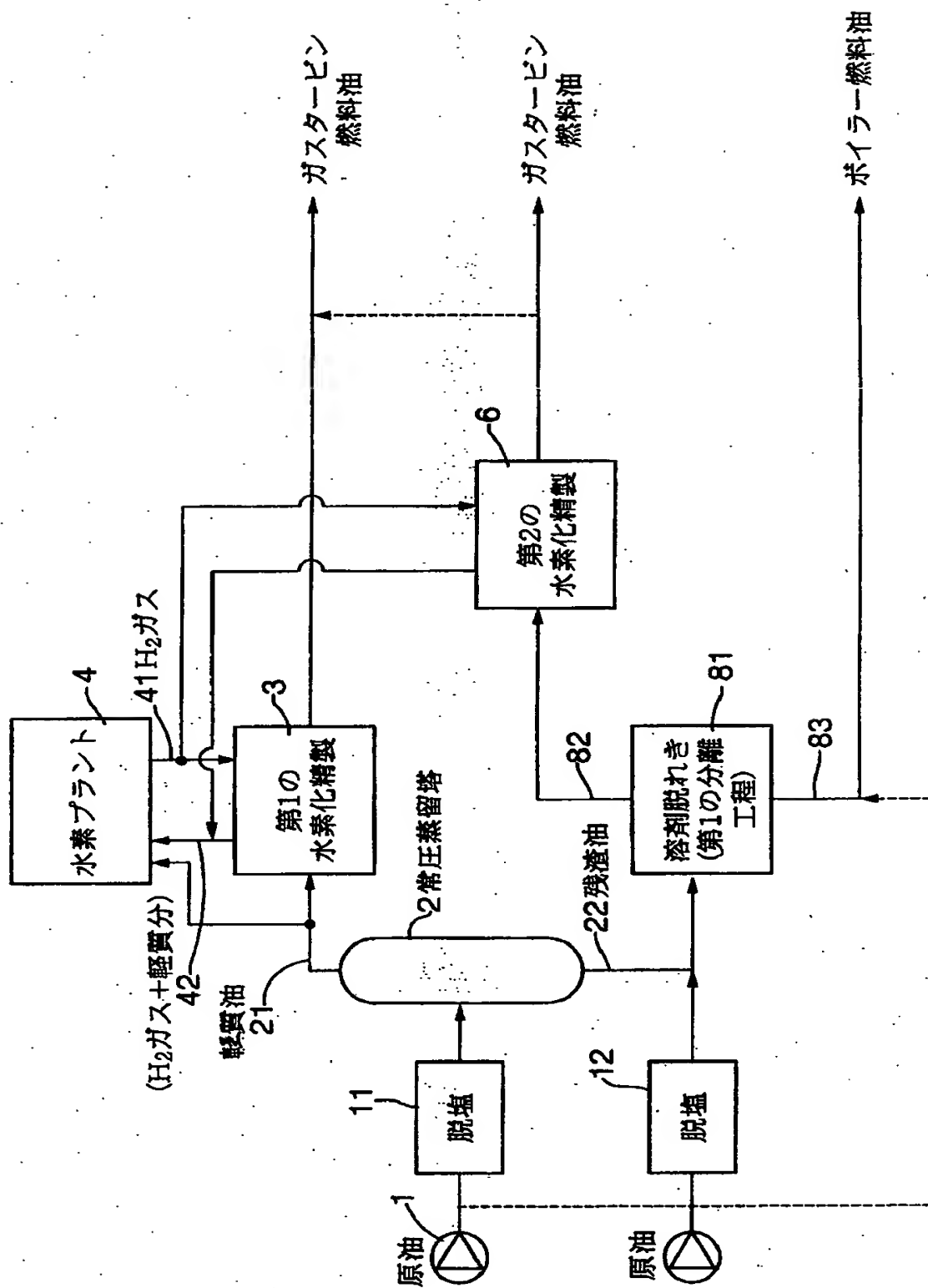
【図 3】



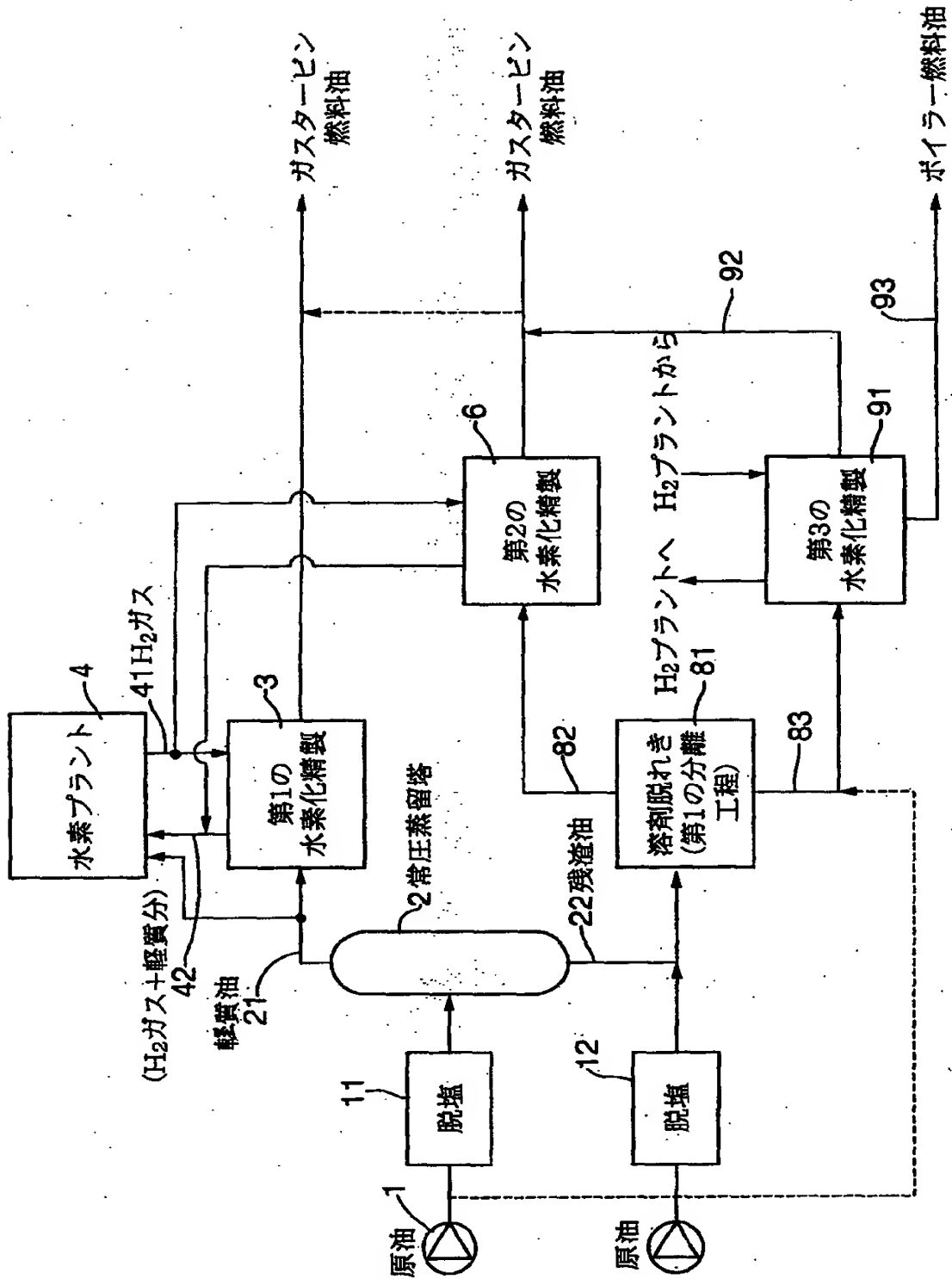
【図 4】



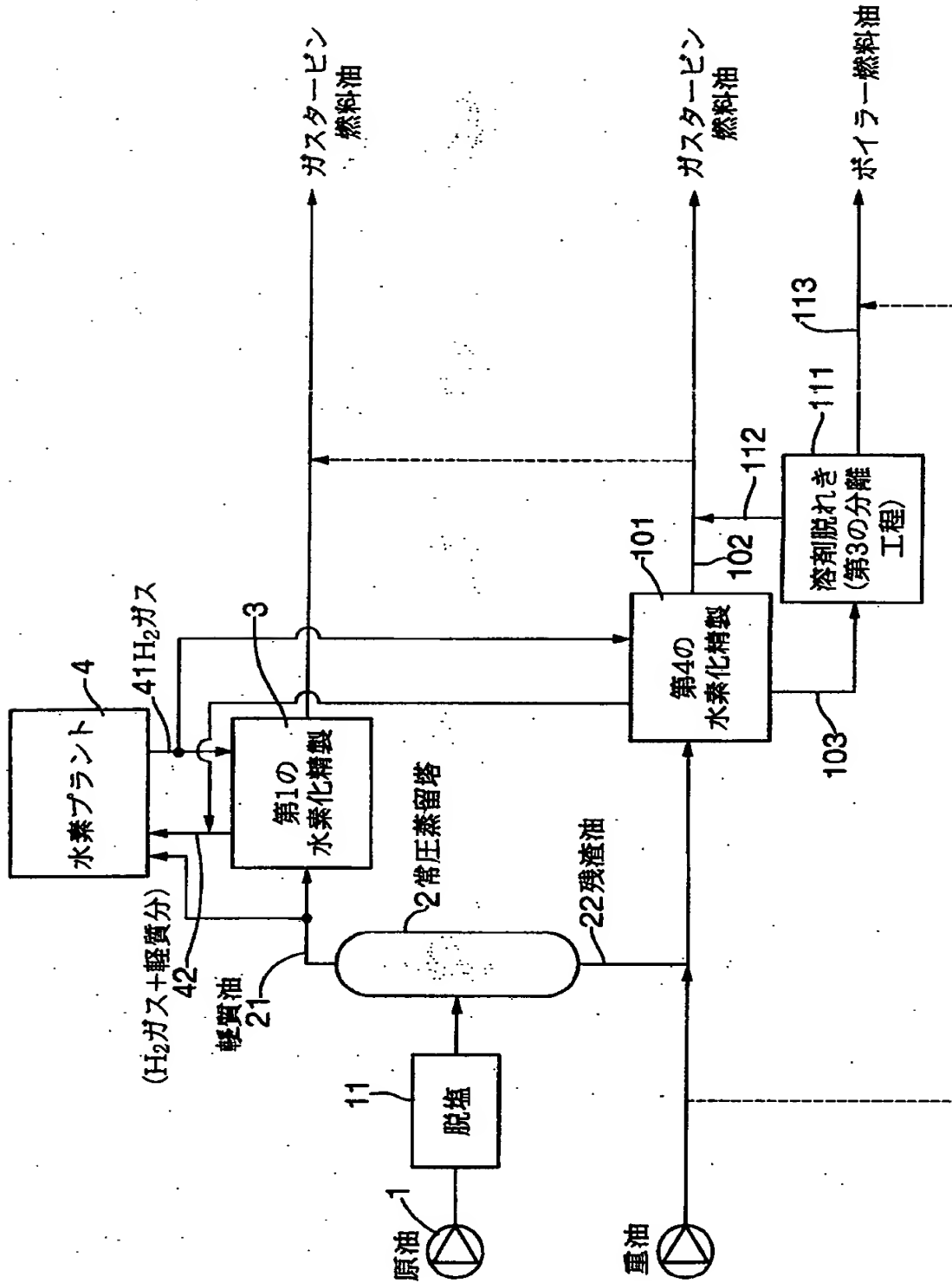
【図 5】



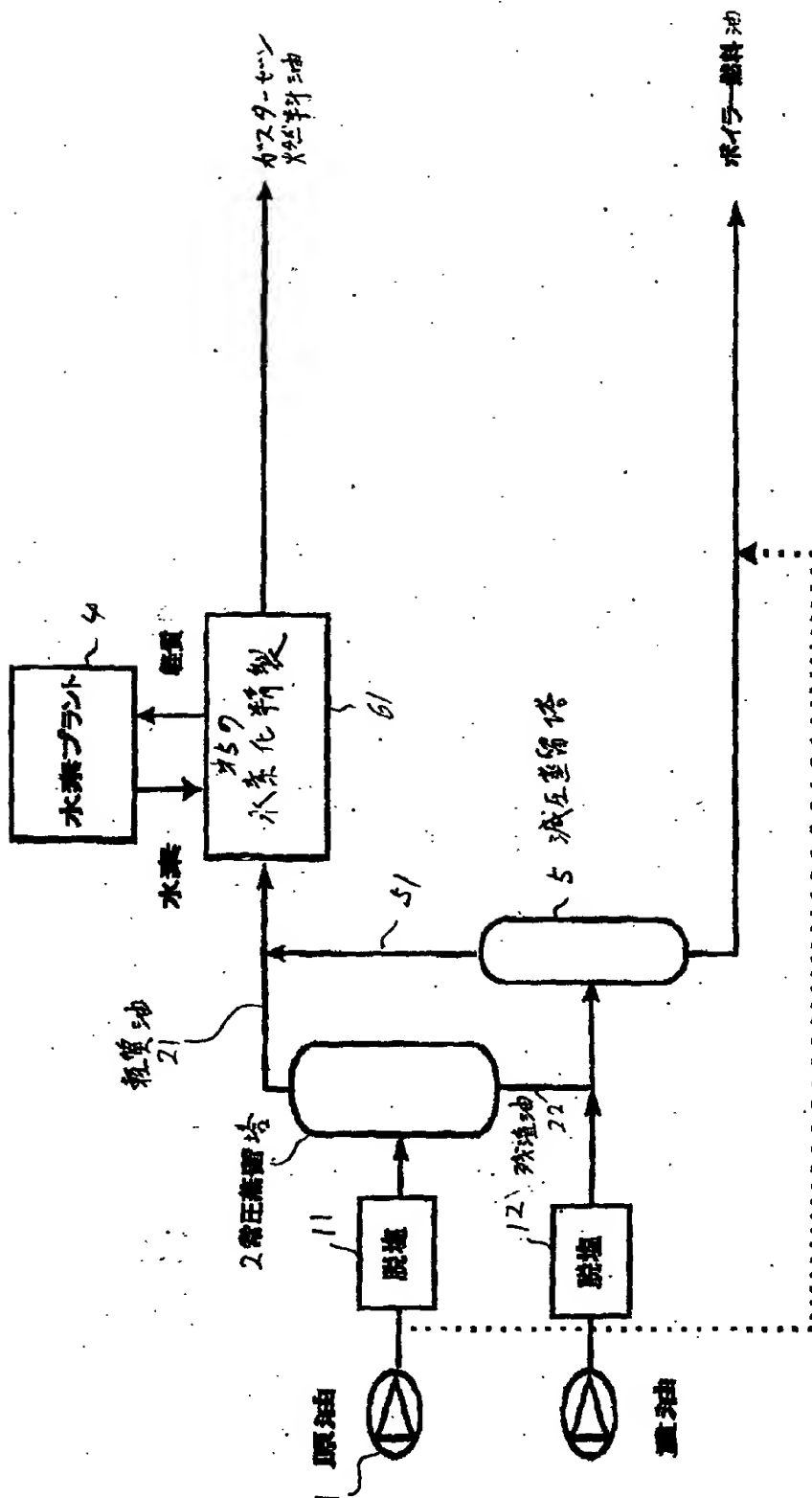
【図 6】



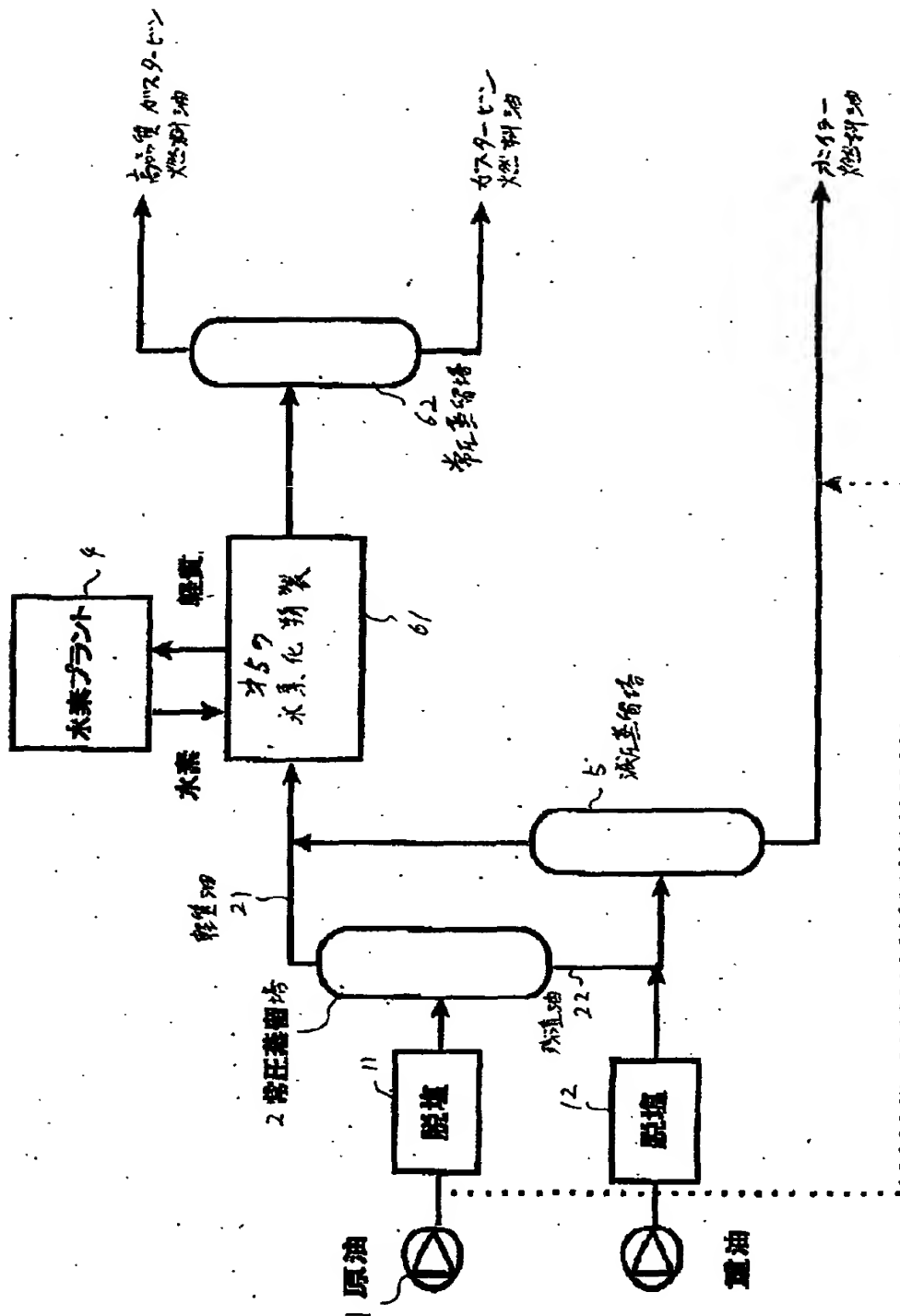
【図 7】



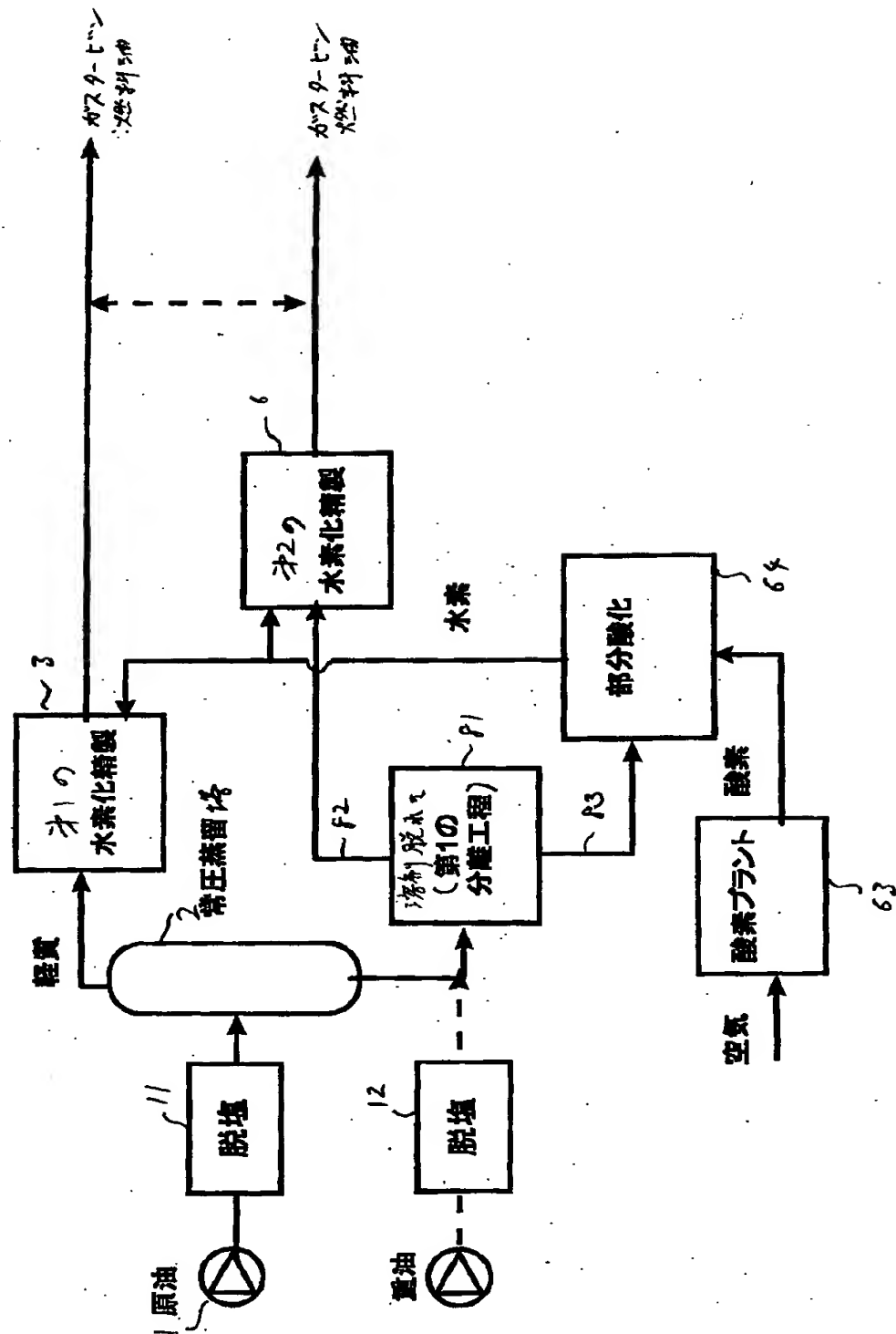
【図 8】



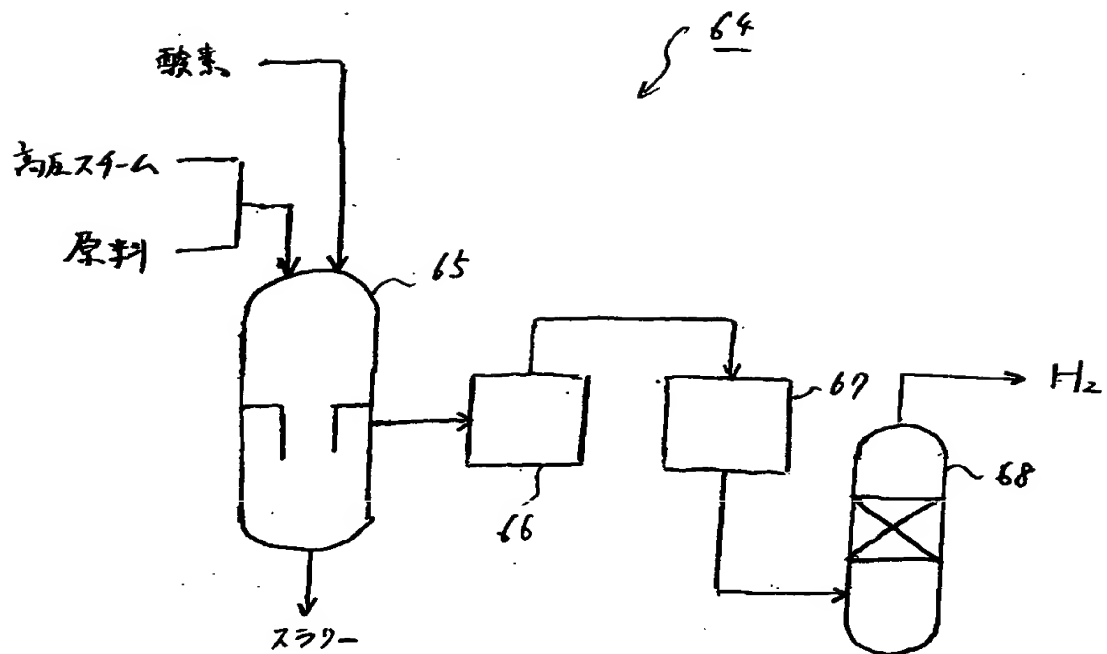
【図 9】



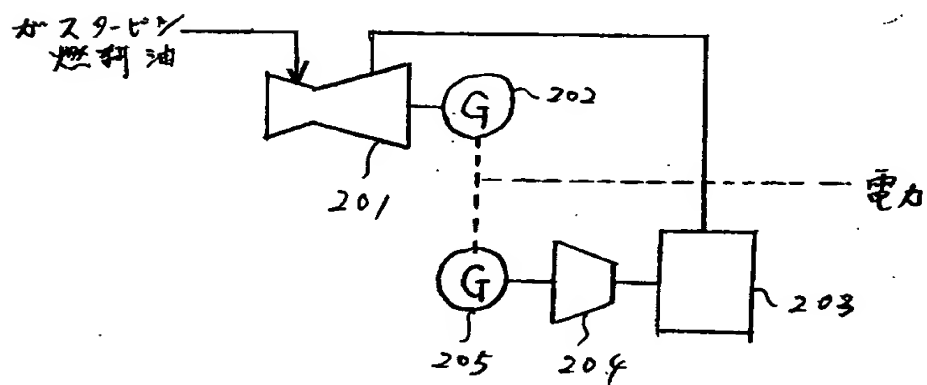
【図 10】



【図 11】



【図 12】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 一般的に入手の容易な例えば中東原油は硫黄及び窒素の含有量が多いため、これを用いて製造したガスタービン燃料油は燃焼温度が低く、高い発電効率が得られないし、またNO_xの発生量が多くなる

【解決手段】 原油や重油を常圧蒸留して軽質油と常圧残渣油とに分離し、前記軽質油を触媒の存在下で加圧された水素と接触させて水素化精製工程を行い、粘度が100℃で10 cSt以下、金属成分が極微量または含まれず、硫黄が2000 ppm以下、窒素が1000 ppm以下（回収される全体を平均した場合のガスタービン燃料油を得る。この場合常圧蒸留塔から得られる複数種の軽質油を一括して水素化精製する。また前記常圧残渣油を軽質分と重質分とに分離し、得られた軽質分を触媒の存在下で水素化精製を行って、軽質分であるガスタービン燃料油を得る。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004411]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
氏 名 日揮株式会社

4
5
6
7

8
9
10
11